

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom

REC'D 14 SEP 2004

WIPO

PCT



Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 28 juli 2003 onder nummer 1024010,

ten name van:

DSM IP ASSETS B.V.

te Heerlen

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Lijmsamenstelling omvattende een formaldehyde-bevattende aminoplasthars en een katalyserende verbinding",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 6 september 2004

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,



Mw. D.L.M. Brouwer

BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

UITTREKSEL

De uitvinding betreft een lijmsamenstelling omvattende een formaldehyde-bevattende aminoplasthars en een katalyserende verbinding, waarbij de

5 katalyserende verbinding een zuur is of een zuur kan vrijmaken met een pKa lager dan 4 en dat de formaldehyde-bevattende aminoplasthars een F/(NH₂)₂ verhouding bezit die kleiner of gelijk is aan 1. De uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze voor de bereiding van plaatmateriaal met behulp van de lijmsamenstelling volgens de uitvinding, en op het plaatmateriaal dat aldus verkrijgbaar is.

LIJMSAMENSTELLING OMVATTENDE EEN FORMALDEHYDE-BEVATTENDE
AMINOPLASTHARS EN EEN KATALYSERENDE VERBINDING

5

De uitvinding betreft een lijmsamenstelling omvattende een formaldehyde-bevattende aminoplasthars en een katalyserende verbinding.

Een dergelijke lijmsamenstelling is onder meer beschreven in EP-
10 436.485-A2. In deze octrooipublicatie wordt een werkwijze beschreven voor de versnelde uitharding van aminoplastlijmen en daarmee vervaardigde houtmaterialen. De lijmsamenstelling beschreven in bovengenoemde octrooiaanvraag omvat een ureumformaldehyde (UF) hars met een molaire F/U verhouding van 1,11. Als katalyserende verbinding wordt ammoniumsulfaat toegepast. Voor de versnelde
15 uitharding van deze aminoplastlijmen wordt een versneller-vanger systeem toegepast, waarbij aan de lijm een ureum-formaldehyde mengsel als versneller en een formaldehydevanger worden toegevoegd. Het toevoegen van de formaldehydevanger verhindert het toenemen van de formaldehyde-emissie uit het met de lijm vervaardigde plaatmateriaal.

20 In verband met milieuvorschriften is bij het vervaardigen van plaatmateriaal de formaldehyde-emissie tijdens en na het vervaardigen van het plaatmateriaal zeer belangrijk. De bovengrens voor emissie van formaldehyde, volgens DIN NEN 120, uit het uiteindelijk plaatmateriaal is op dit moment reeds wettelijk vastgesteld op 8 mg/100 mg droog cellulosehoudend materiaal. Dit is weliswaar de
25 strengste eis waaraan de formaldehydeemissie uit plaatmateriaal moet voldoen, maar het geeft wel de trend aan naar het verzwaren van de emissie-eisen.

Er is nu verrassenderwijs gevonden dat wanneer een lijmsamenstelling volgens de uitvinding wordt toegepast voor de vervaardiging van plaatmateriaal de emissie van formaldehyde uit dit plaatmateriaal volgens DIN NEN
30 120 ligt onder de 10 en in veel gevallen zelfs onder de 8. Tegelijkertijd worden hierbij de uithardtijd en de uiteindelijke eigenschappen van het plaatmateriaal niet nadelig beïnvloed.

De lijmsamenstelling volgens de uitvinding wordt gekenmerkt doordat de katalyserende verbinding een zuur is of een zuur kan vrijmaken met een pKa lager
35 dan 4 en dat de formaldehyde-bevattende aminoplasthars een $F/(NH_2)_2$ verhouding bezit die kleiner of gelijk is aan 1.

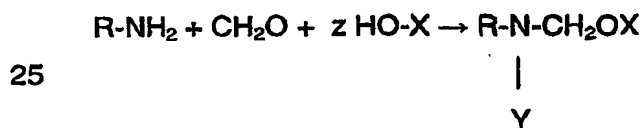
De katalyserende verbinding volgens de uitvinding kan een zuur zijn met een pKa lager dan 4 of een verbinding die een zuur kan vrijmaken met een pKa lager dan 4. De pKa van het zuur wordt bepaald bij 25°C.

5 Zuren met een pKa lager dan 4 zijn op zich bekend. Voorbeelden van dergelijke zuren zijn mierenzuur, melkzuur, glyoxylzuur, maleïnezuur, fumaarzuur, ftaalzuur (o, m en p), salicylzuur, p-tolueensulfonzuur, zwavelzuur, fosforzuur, tartaarzuur, urinezuur, zoutzuur en furaancarbonzuur.

10 Met een verbinding die een zuur kan vrijmaken wordt een verbinding bedoeld welke bij de bereiding en/of toepassing van de lijmsamenstelling zodanig reageert, bijvoorbeeld doordat de verbinding ontleedt, dat een zuur wordt gevormd. Voorbeelden van verbindingen die een zuur kunnen vrijmaken met een pKa lager dan 4 zijn methylesters, melamine- of ureumzouten van een of meer van bovengenoemde zuren en gemethyleerde ureum- of melamineverbindingen, veresterd met een of meer van de bovengenoemde zuren. Voorbeelden van methylesters zijn 15 methylglyoxylaar, methylcitraat, methylformiaar, methylfosfaat en methylureaar. In zijn algemeenheid kunnen de methylesters van zuren met een pKa lager dan 4 worden toegepast.

20 Voorbeelden van melamine- of ureumzouten zijn melamineformiaar, melaminecitraat, ureumlactaat en ureumureaar. In zijn algemeenheid kunnen de melamine- of ureumzouten van zuren met een pKa lager dan 4 worden toegepast.

Esters van gemethyleerde ureum- of melamineverbindingen kunnen volgens onderstaande reactie worden gesynthetiseerd:



waarin R-NH₂ afkomstig is van melamine of ureum, HO-X afkomstig is van een zuur met een pKa lager dan 4, Y gelijk kan zijn aan H of CH₂OX en z gelijk is aan 1 of 2.

30 Bij voorkeur komt uit verbindingen die een zuur kunnen vrijmaken, ten minste 50% van het zuur vrij binnen 1 minuut bij 90°C in water.

Uiteraard is het ook mogelijk dat de katalyserende verbinding één of meer van bovengenoemde zuren omvat, gecombineerd met één of meer van bovenstaande verbindingen die een zuur kunnen vrijmaken. Ook is het mogelijk dat de katalyserende verbinding meer dan één zuur of meer dan één verbinding die zuur kan 35 vrijmaken, omvat.

Een verbinding die een zuur kan vrijmaken kan bijvoorbeeld worden toegepast indien het gewenst is dat de lijmsamenstelling enige tijd bij kamertemperatuur bewaard moet worden. Men kiest dan bij voorkeur een verbinding die pas bij hogere temperatuur dan kamertemperatuur ontleedt, zodat de

5 katalyserende werking pas optreedt bij het vervaardigen van het plaatmateriaal.

Bij voorkeur is de katalyserende verbinding een monozuur of een methylester, melamine- of ureumzout van een of meer monozuren met een pKa lager dan 4 of een gemethyleerde ureum- of melamineverbinding, veresterd met een of meer monozuren met een pKa lager dan 4. Een monozuur is een zuur dat één OH-
10 groep omvat.

Bij bijzondere voorkeur is de katalyserende verbinding mierenzuur is of een methylester, melamine- of ureumzout van mierenzuur of een gemethyleerde ureum- of melamineverbinding, veresterd met mierenzuur.

Met de meeste voorkeur is de katalyserende verbinding mierenzuur.

15 Het is mogelijk om de katalyserende verbinding volgens de uitvinding, welke een zuur is of een zuur kan vrijmaken met een pKa kleiner dan 4, in de lijmsamenstelling te combineren met bekende katalysatoren zoals bijvoorbeeld ammoniumsulfaat; in een voorkeursuitvoering van de uitvinding, echter, wordt dit niet gedaan en wordt geen andere katalysator toegepast.

20 Als aminoplasthars worden in de onderhavige uitvinding condensatieproducten toegepast van tenminste een aminoverbinding en een vrije formaldehydeachtige verbinding.

Als aminoverbinding in deze aminoplastharsen zijn zowel acyclische als heterocyclische aminoverbindingen toepasbaar. Voorbeelden van acyclische
25 aminoverbindingen zijn ureum, thioureum of ethylureum. Als heterocyclische aminoverbindingen worden bijvoorbeeld verbindingen toegepast welke een triazine structuur bezitten zoals melamine, melam, hogere condensatieproducten van melamine, ammeline, ammelide, cyaanuurzuur en ureidomelamine. Bij voorkeur worden ureum en/of melamine toegepast. Meer in het bijzonder een mengsel van
30 ureum en melamine waarbij de molverhouding melamine/ureum kan variëren tussen 0,01 en 2, in het bijzonder tussen 0,02 en 1.

Als formaldehydeachtige verbinding zijn verbindingen toepasbaar welke als formaldehyde kunnen reageren. Voorbeelden zijn formaldehyde en paraformaldehyde. Paraformaldehyde is de polymere of oligomere vorm van
35 formaldehyde welke bij depolymerisatie formaldehyde afsplitst. Paraformaldehyde met

een polymerisatiegraad n kan n moleculen formaldehyde voortbrengen en bevat dus n formaldehyde equivalenten.

Voorbeelden van aminoplastharsen zijn: melamine/formaldehyde harsen, ureum/formaldehyde harsen, melamine/ureum/formaldehyde harsen, ureum/fenol/formaldehyde harsen en melamine/ureum/fenol/formaldehyde harsen.

Er werd in het bijzonder gevonden dat de formaldehydeemissie uit het uiteindelijke plaatmateriaal aanmerkelijk wordt verlaagd met een lijmsamenstelling omvattende een aminoplasthars waarin de $F/(NH_2)_2$ verhouding kleiner of gelijk is aan 1. Bij voorkeur is de $F/(NH_2)_2$ verhouding kleiner dan 0,98; met meer voorkeur kleiner dan 0,96, met nog meer voorkeur kleiner dan 0,95, met bijzondere voorkeur kleiner dan 0,94 en met de meeste voorkeur kleiner dan 0,92. De $F/(NH_2)_2$ verhouding is de molaire verhouding van de formaldehyde-equivalenten en de aanwezige NH_2 -groepen.

De $F/(NH_2)_2$ verhouding in de aminoplasthars is bij voorkeur groter of gelijk aan 0,7, met meer voorkeur groter dan 0,75, met nog meer voorkeur groter dan 0,78, bij bijzondere voorkeur groter of gelijk aan 0,8 en met de meeste voorkeur groter dan 0,82.

De uitvinding heeft bovendien betrekking op het bereiden van plaatmateriaal door cellulosehoudende materialen met een lijmsamenstelling volgens de uitvinding te mengen en uit te harden. Dit uitharden vindt plaats in een pers door hierin bij verhoogde temperatuur en druk plaatmateriaal te vervaardigen met behulp van een lijm, waarbij de lijm de lijmsamenstelling volgens de uitvinding omvat, omvattende een aminoplasthars en de katalyserende verbinding volgens de uitvinding. Bij voorkeur bestaat de lijm in hoofdzaak of zelfs nagenoeg helemaal of helemaal uit de lijmsamenstelling volgens de uitvinding.

Bij voorkeur wordt deze werkwijze toegepast bij de vervaardiging van multiplex, spaanplaat, MDF-plaat (medium density fibreboard), HDF-plaat (high density fibre board) of OSB-plaat (oriented strand board).

Het bereiden van de lijm volgens de uitvinding door toevoegen aan de hars van een katalysator gebeurt veelal kort voor de plaatproductie. De hars heeft bij kamertemperatuur voldoende stabiliteit om enkele weken opgeslagen te kunnen worden.

De aminoplasthars heeft doorgaans een pH van 8 of hoger. Indien een zuur als katalyserende verbinding wordt toegepast, wordt aan de aminoplasthars het zuur toegevoegd totdat de pH van het mengsel 7 of lager is. Bij voorkeur ligt de pH van het mengsel na toevoegen van de katalyserende verbinding tussen 6,5 en 5,5. Dit

houdt in dat ongeveer 0,5-5 gew.% katalyserende verbinding wordt toegevoegd ten opzichte van de aminoplasthars.

Na toevoeging van de katalyserende verbinding wordt de lijm tussen 10 seconden en 4 uur gebruikt voor de bereiding van plaatmateriaal, bij voorkeur
5 tussen 30 seconden en 30 minuten.

Indien als katalyserende verbinding een verbinding wordt toegepast die een zuur kan vrijmaken, kan de lijm gedurende een langere periode gebruikt worden voor de bereiding van plaatmateriaal. De lijm wordt gebruikt na 30 seconden tot 120 uur.

10 De tijdsduur waarbinnen de lijm gebruikt kan worden is afhankelijk van vele factoren en kan door de vakman op eenvoudige wijze worden bepaald. De tijdsduur hangt ondermeer af van de toegepaste katalyserende verbinding, de temperatuur en de pH.

De perscondities tijdens de bereiding van plaatmateriaal hangen af
15 van het soort plaatmateriaal. Zo wordt bij de vervaardiging van multiplex een druk van 1-2 MPa toegepast, bij spaanplaat een druk van 1-5 MPa bij voorkeur 2-4 MPa en bij MDF een druk van 2-7 MPa bij voorkeur 3-6 MPa. De temperatuur waarbij het plaatmateriaal wordt vervaardigd, bedraagt bij multiplex doorgaans 100-140°C, bij
20 spaanplaat en OSB doorgaans 180-230°C en bij MDF doorgaans 170-230°C. Bij multiplex wordt de plaat 5-10 minuten (perstijd) onder bovenstaande condities gehouden. Bij spaanplaat, MDF en OSB wordt een perstijd toegepast welke uitgedrukt wordt in seconden per mm plaatdikte. Bij OSB-plaat is de perstijd veelal 4-12 sec/mm, bij voorkeur 6-10 sec/mm. Bij spaanplaat wordt doorgaans een perstijd aangehouden van 4-12 sec/mm, bij voorkeur 5-10 sec/mm. MDF platen worden vervaardigd met een
25 perstijd van veelal 5-17 sec/mm, in het bijzonder 8-14 sec/mm.

Tijdens de lijmbereiding worden doorgaans wassen aan de lijmsamenstelling toegevoegd om het uiteindelijke plaatmateriaal beter bestand tegen vochtopname te maken. De wassen zijn doorgaans emulsiewassen of vaste wassen en zijn bijvoorbeeld afkomstig uit de aardolie-industrie.

30 De uitvinding heeft verder betrekking op het plaatmateriaal dat verkregen kan worden door persen van de lijmsamenstelling volgens de uitvinding en cellulose-bevattende verbindingen.

De formaldehyde emissie uit dit plaatmateriaal volgens de uitvinding, gemeten volgens de zogeheten Perforator-test (DIN NEN 120), kan lager zijn dan 10

mg/100 g; bij voorkeur is de formaldehyde emissie lager dan 8 mg/100 g; dit heeft het voordeel dat het plaatmateriaal volgens de uitvinding een klasse 1 formaldehyde potentieel heeft volgens NEN EN 312-1. Met meer voorkeur is de formaldehyde emissie lager dan 7 mg/100 g, met bijzondere voorkeur lager dan 6,5 mg/100 g of zelfs
5 lager dan 6 mg/100 g; dit heeft het voordeel dat het plaatmatgeriaal volgens de uitvinding voldoet aan de Duitse E₁ norm. Met de meeste voorkeur is de formaldehyde emissie van het plaatmateriaal volgens de uitvinding lager dan 5 mg/100 g.

Het plaatmateriaal volgens de uitvinding heeft, ondanks de zeer lage formaldehyde emissie, toch goede mechanische eigenschappen: de interne
10 breeksterkte, veelal aangeduid als internal bond strength of IB, van het plaatmateriaal volgens de uitvinding voldoet in het algemeen aan de V100 test volgens NEN-EN 1087-1.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden zonder zich hiertoe te beperken.

15

Voorbeeld I

26,6 gewichtsdelen van een 50%-ige formaldehyde oplossing in water werd aan een op 50°C voorverwarmde reactor toegevoegd. Met 2 molair (natron)loog werd de pH van de formaldehyde oplossing op 8.0-8.5 gebracht. Hierna
20 werden 13,1 gewichtsdelen ureum toegevoegd en werd de temperatuur van het mengsel verhoogd naar 99°C. Na het bereiken van de gewenste temperatuur werd de pH met 2 molair azijn- of mierenzuur verlaagd naar 4,5-5.0. Deze temperatuur en pH bleef gehandhaafd totdat de viscositeit was gestegen tot 200-300 centipoise. Hierna werd de pH met 2 molair (natron)loog verhoogd naar 9.0-9.5 en de temperatuur van
25 het mengsel verlaagd naar 90°C. Vervolgens werden 26,5 gewichtsdelen melamine en 17,6 gewichtsdelen van een 50%-ige formaldehyde oplossing toegevoegd. Het reactiemengsel werd gedurende 1 uur op deze temperatuur en pH gehouden, alvorens 16,3 gewichtsdelen ureum werden toegevoegd. Vervolgens werd de temperatuur van het mengsel verlaagd naar 50°C en werd de lijm afgetapt.

30

Er werd een MUF hars verkregen met een $F/(NH_2)_2$ van 0.9.

Voorbeeld 2-3 en vergelijkende experimenten A-C

Aan de, volgens de procedure beschreven in voorbeeld I vervaardigde, MUF lijmen werden verschillende katalysatoren toegevoegd totdat een
35 pH van 6 werd bereikt en werd de geltijd, de Abes treksterkte na koken, de internal

bondstrenght na koken en de formaldehyde emissie gemeten.

De meetwaarden zijn in onderstaande tabel weergegeven.

Voorbeeld of Experiment	MUF	Katalysator	Geltijd ²⁾	Abes ⁴⁾ (V100) treksterkte	IB (V100) ⁵⁾	F-emissie ⁶⁾ (Perforator)
	$F/(NH_2)_2$ ¹⁾		[sec]	[N]	[N/mm ²]	[mg/100g]
A	1,1	Ammoniumsulfaat	60 ³⁾	-	1,1	11
B	1,1	Mierenzuur	52	-	1,2	18
C	0,9	Azijnzuur	69	121	-	-
2	0,9	Mierenzuur	58	116	1,0	5
3	0,9	Oxaalzuur	56	91	-	-

- 5 1) Verhouding 1,1 werd bereikt door de hoeveelheid toe te voegen formaldehyde in de laatste stap te verhogen.
- 2) Voor de bepaling van de geltijd werd 5 gram gekatalyseerde hars in water in een reageerbuis gebracht. De inhoud werd geroerd in kokend water tot gel gevormd werd. De bijbehorende tijd is de geltijd.
- 10 3) 3% Ammoniumsulfaat werd droog op droog toegevoegd aan 5 gram hars, waarna de geltijd volgens 2) werd gemeten.
- 4) Voor de bepaling van de treksterkte werd 2 mg gekatalyseerde hars tussen twee staafjes beukenfineer (0,75x20x117 mm) gebracht en gedurende 60 sec bij 140°C uitgehard (ABES methode (Automated Bonding Evaluation)), waarna de treksterkte na koken vond plaats volgens de procedure ontworpen door Prof. 15 Ph. E. Humphrey, beschreven in US 5176028.
- 5) De internal bondstrenght is gemeten na twee uur koken volgens methode NEN-EN 1087-1 (V100 test).
- 6) Het formaldehyde gehalte is bepaald volgens, methode NEN-EN 120 20 (Perforator test).

Vergelijkend experiment A is een referentiemateriaal met normale $F(NH_2)_2$ van 1,1 en ammoniumsulfaat als katalysator; de formaldehyde emissie is met 11 mg/100 g ongewenst hoog.

25 Vergelijkend experiment B toont aan dat een combinatie van een

normale $F/(NH_2)_2$ verhouding van 1,1, en mierenzuur als katalysator een nog hogere formaldehyde emissie tot gevolg heeft dan gebruikelijk is voor een dergelijk harssysteem.

5 Vergelijkend experiment C toont aan dat wanneer de pKa waarde van het zuur > 4 is de geltijd toeneemt tot waarden die hoger zijn dan gebruikelijk voor dit type harsen.

10 Voorbeeld 2 laat zien dat het mono zuur mierenzuur tot een plaatmateriaal met een hoge treksterkte, goede IB en een zeer lage formaldehyde emissie leidt. Uit Voorbeeld 3 blijkt, in vergelijking met Voorbeeld 2, dat het mono zuur mierenzuur tot een hogere treksterkte leidt dan het dizuur oxaalzuur.

CONCLUSIES

1. Lijmsamenstelling omvattende een formaldehyde-bevattende aminoplasthars en een katalyserende verbinding, met het kenmerk, dat de katalyserende
5 verbinding een zuur is of een zuur kan vrijmaken met een pKa lager dan 4 en dat de formaldehyde-bevattende aminoplasthars een F/(NH₂)₂ verhouding bezit die kleiner of gelijk is aan 1.
2. Lijmsamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de
10 katalyserende verbinding een monozuur is of een methylester, melamine- of ureumzout van een of meer monozuren met een pKa lager dan 4 of een gemethyleerde ureum- of melamineverbinding, veresterd met een of meer monozuren met een pKa lager dan 4.
3. Lijmsamenstelling volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de
15 katalyserende verbinding mierenzuur is of een methylester, melamine- of ureumzout van mierenzuur of een gemethyleerde ureum- of melamineverbinding, veresterd met mierenzuur.
4. Lijmsamenstelling volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de katalyserende verbinding mierenzuur is.
5. Lijmsamenstelling volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de
20 pH van de lijmsamenstelling kleiner of gelijk is aan 7.
6. Lijmsamenstelling volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de pH van de lijmsamenstelling 6,5-5,5 is.
7. Werkwijze voor de bereiding van een plaatmateriaal door cellulose-bevattende
25 verbindingen te mengen met de lijmsamenstelling volgens een der conclusies 1-6 en uit te laten harden.
8. Plaatmateriaal, verkrijgbaar volgens conclusie 7.
9. Plaatmateriaal volgens conclusie 8, waarvan de formaldehyde emissie volgens DIN NEN 120 lager is dan 8 mg/100 g.
10. Plaatmateriaal volgens conclusie 9, waarvan de formaldehyde emissie
30 volgens DIN NEN 120 lager is dan 6,5 mg/100 g.
11. Plaatmateriaal volgens een der conclusies 8 – 10, waarbij de Internal bond strength voldoet aan V100 volgens NEN-EN 1087-1.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.